

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-105732

(43)公開日 平成9年(1997)4月22日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 1 N 27/16
25/30

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 1 N 27/16
25/30

技術表示箇所

B

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平7-264560

(22)出願日 平成7年(1995)10月12日

(71)出願人 000115854

リンナイ株式会社

愛知県名古屋市中川区福住町2番26号

(72)発明者 大橋 龍成

愛知県名古屋市中川区福住町2番26号 リ

ンナイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 佐藤 辰彦 (外1名)

(54)【発明の名称】 接触燃焼式ガスセンサ

(57)【要約】

【課題】ガス検知素子の温度が300℃未満の低温のときにも可燃性ガスを検知するために十分な電気抵抗の変化量が得られる接触燃焼式ガスセンサを提供する。

【解決手段】接触燃焼式ガスセンサ1は、表面を白金またはパラジウム10で被覆した金属からなる電気抵抗体9をガス検知素子2とする。所定温度に保持されたガス検知素子2に接触した可燃性気体を該白金またはパラジウム10を触媒として燃焼せしめ、可燃性気体の燃焼熱による電気抵抗体9の電気抵抗の変化を検出することにより可燃性気体の濃度を検知する。電気抵抗体9は、鉄またはニッケルである。電気抵抗体9は表面がニッケルで被覆されている鉄であって、該ニッケルの被覆上に白金またはパラジウム10が被覆されている。ガスセンサ1は、ガス器具の不完全燃焼または不点火を検知する。

FIG. 1(a)

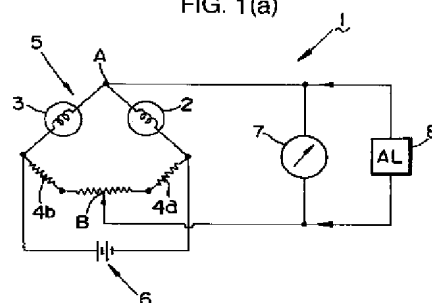
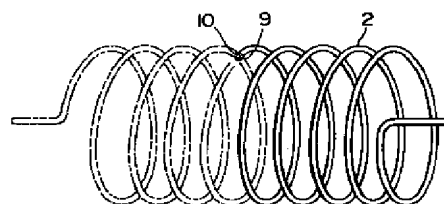


FIG. 1(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】表面を白金またはパラジウムで被覆した金属からなる電気抵抗体をガス検知素子とし、所定温度に保持された該ガス検知素子に接触した可燃性気体を該白金またはパラジウムを触媒として燃焼せしめ、該可燃性気体の燃焼熱による該電気抵抗体の電気抵抗の変化を検出することにより可燃性気体の濃度を検知する接触燃焼式ガスセンサにおいて、該電気抵抗体は、鉄またはニッケルであることを特徴とする接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項2】前記電気抵抗体は表面がニッケルで被覆されている鉄であって、該ニッケルの被覆上に白金またはパラジウムが被覆されていることを特徴とする請求項1記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【請求項3】前記ガスセンサは、ガス器具の不完全燃焼または不点火を検知することを特徴とする請求項1または請求項2記載の接触燃焼式ガスセンサ。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、接触燃焼式ガスセンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ガス器具の不完全燃焼または不点火を検出するために、可燃性気体の存在を検知する手段として、接触燃焼式ガスセンサが知られている。前記接触燃焼式ガスセンサは、半導体表面のガス脱吸着による半導体の抵抗変化によりガスを検知する半導体式ガスセンサに比較して、そのガス検知特性が長期に亘り安定しているため、可燃性ガス、特に一酸化炭素の検知用として広く用いられている。

【0003】前記従来の接触燃焼式ガスセンサは、表面を白金またはパラジウムで被覆した白金線からなる電気抵抗体をガス検知素子とするものである。このようなガス検知素子は所定温度に保持された状態で可燃性気体が接触すると、該可燃性気体が前記白金またはパラジウムを触媒として燃焼し、その燃焼熱により前記電気抵抗体が加熱され、電気抵抗が変化する。そこで、前記電気抵抗体に通電しておき、前記前記電気抵抗体の加熱時の電気抵抗の変化量を検出することにより、可燃性気体の濃度を検知するものである。

【0004】前記接触燃焼式ガスセンサは、前記ガス検知素子に可燃性気体が接触したときに触媒活性を高めて燃焼し易くするために、前記ガス検知素子が300℃以上の温度に保持されるようになっている。ところが、前記接触燃焼式ガスセンサは、ガス器具が設置されている室内でシリコンオイルを含むヘアスプレーが使用されたり、該ガス器具のガス配管のシール剤に珪素樹脂が使用されているときには、ガス検知感度が著しく低下するとの問題がある。

【0005】前記問題は、シリコンオイル等の低重合

度の珪素樹脂が300℃以上の温度に保持されている前記ガス検知素子に接触して、重合反応を起こし、生成した高重合度の珪素樹脂あるいは該珪素樹脂がさらに高温で酸化されて生成したガラス質の二酸化珪素により前記触媒の表面が覆われ、前記触媒と前記可燃性気体との接触が遮断されるためと考えられる。そこで、前記問題を解決するために、前記接触燃焼式ガスセンサを前記ガス検知素子の温度が300℃以上にならないようにして、使用することが考えられる。

【0006】しかしながら、表面を白金またはパラジウムで被覆した白金線からなる電気抵抗体をガス検知素子とする従来の接触燃焼式ガスセンサでは、ガス検知素子の温度が300℃未満の低温のときには可燃性ガスの存在を検知するために十分な電気抵抗の変化量が得られないとの不都合がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる不都合を解消して、ガス検知素子の温度が300℃未満の低温のときにも可燃性ガスの存在を検知するために十分な電気抵抗の変化量が得られる接触燃焼式ガスセンサを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するために、本発明の接触燃焼式ガスセンサは、表面を白金またはパラジウムで被覆した金属からなる電気抵抗体をガス検知素子とし、所定温度に保持された該ガス検知素子に接触した可燃性気体を該白金またはパラジウムを触媒として燃焼せしめ、該可燃性気体の燃焼熱による該電気抵抗体の電気抵抗の変化を検出することにより可燃性気体の濃度を検知する接触燃焼式ガスセンサにおいて、該電気抵抗体は、鉄またはニッケルであることを特徴とする。

【0009】かかる手段によれば、電気抵抗体として白金よりも電気抵抗率の温度による変化率が大きい鉄またはニッケルを用いるので、該ガス検知素子の温度を300℃未満の低温としたときにも、可燃性ガスの存在を検知するために十分な電気抵抗の変化を得ることができる。

【0010】前記電気抵抗体は細線をコイル状に成形して用いられるが、本発明の接触燃焼式ガスセンサでは、前記電気抵抗体が鉄であるときには、その表面がニッケルで被覆されていて、該ニッケルの被覆上にさらに白金またはパラジウムが被覆されている構成とすることにより、鉄が反復使用によって酸化して抵抗が高くなっても通電時の発熱による断線を防止することができる。

【0011】また、本発明の接触燃焼式ガスセンサは、一酸化炭素、水素及び可燃性気体を検知するセンサであるので、都市ガスまたは液化石油ガス(LPG)を燃料とするガス器具の不完全燃焼または不点火を検知するために好適に用いられる。

【0012】

【発明の実施の形態】次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の一形態についてさらに詳しく説明する。

図1(a)は本発明の接触燃焼式ガスセンサの回路構成を示す回路図、図1(b)は図1(a)示のガス検知素子の一部断面を示す斜視図、図2は電気抵抗体となる金属の電気抵抗率と温度との関係を示すグラフである。

【0013】図1(a)示のように、本発明の接触燃焼式ガスセンサ1は、都市ガスまたは液化石油ガス(LPG)を燃料とするガス器具の不完全燃焼または不点火を検知するために用いられるものであって、その回路構成は、ガス検知素子2と温度補償素子3とが、他の抵抗4a、4bとともにブリッジ5を形成するとともに、ブリッジ5に電力を供給する電源6と、ガス検知素子2で検知されるガス濃度を示すガス濃度指示メータ7と、検知されたガスの濃度が所定の基準を超えたときに警報を発出する警報手段8とを備えている。前記ガス濃度指示メータ7はブリッジ5の固定接点Aと可動接点Bとに接続されており、前記警報手段8はガス濃度指示メータ7と並列に接続されている。

【0014】前記ガス検知素子2は、図1(b)示のように、金属の細線をコイル状に成形した電気抵抗体9の表面に、電気メッキ等により形成された白金またはパラジウムの被覆層10を備えている。本発明の接触燃焼式ガスセンサ1では、前記電気抵抗体9として、鉄(Fe)またはニッケル(Ni)を用いる。

【0015】鉄及びニッケルは、図2示のように、200℃以上の温度では白金(Pt)よりも電気抵抗率の温度による変化が大きいので、300℃未満の温度で使用される前記ガス検知素子の前記電気抵抗体9に適している。前記電気抵抗体9に用いる鉄としては、例えば純度99.5%のようなものを挙げることができる。また、前記電気抵抗体9に用いるニッケルとしては、例えば純度99.7%のようなものを挙げることができる。

【0016】尚、図2示の銅(Cu)は参考のために示したものであり、良導体であって、白金よりも電気抵抗率の温度による変化が小さいので、前記電気抵抗体9としては好ましくない。

【0017】前記電気抵抗体9が鉄であるときには、反復使用によって酸化して抵抗が高くなる傾向があるので、通電時の発熱による断線を防止するために、その表面をニッケルで被覆し、該ニッケルの被覆上に前記白金またはパラジウムを被覆する。前記ニッケルの被覆は安定であり、表面酸化を防止するので、反復使用しても鉄の電気抵抗が変化しない。前記電気抵抗体9の鉄に対するニッケル被覆は、例えば、無電解メッキにより行う。

【0018】また、前記鉄の断線を防止するためには、前記ニッケルの被覆と同様に、鉄の表面に酸化を防止できる被膜を構成すればよく、触媒である前記白金またはパラジウムの被覆を、例えば、パラジウムや白金の薄膜

を表面に形成し、さらにその表面に触媒としての白金黒やパラジウム黒を付着させるようにして形成してもよい。

【0019】次に、前記接触燃焼式ガスセンサ1の作動について説明する。まず、接触燃焼式ガスセンサ1は、図示しない外部ヒータ等によりガス検知素子2が所定温度に保持されている状態で、電源6からブリッジ5に電力を供給して、ガス検知素子2の前記金属の細線からなる電気抵抗体9に通電する。ガス検知素子2は前記のようにその表面に白金またはパラジウムの被覆層10を備える電気抵抗体9からなるので、前記のように所定温度に保持されているガス検知素子2に一酸化炭素等の可燃性気体が接触すると、該可燃性ガスが前記被覆層10の白金またはパラジウムを触媒として燃焼し、該可燃性気体の燃焼熱により電気抵抗体9の抵抗が変化する。

【0020】そこで、接触燃焼式ガスセンサ1は、ブリッジ5の可動接点Bを移動させて、電気抵抗体9の電気抵抗の変化量をブリッジ5の接点A、B間の電圧差として検出するようになっている。前記のようにして検出された電気抵抗体9の電気抵抗変化量はガス濃度に比例するので、前記電気抵抗変化量から換算されたガス濃度がガス濃度指示メータ7に直接指示されるとともに、警報手段8に出力される。前記警報手段8は、図示しない制御手段を備えており、検出されたガスの濃度が所定の基準を超えると、該制御手段が前記ガス器具に不完全燃焼または不点火が発生したものと判断し、電子音等の聴覚的手段または光電的表示等の視覚的手段を介して警報を発出するようになっている。

【0021】次に、本発明の実施例及び比較例について説明する。

【0022】

【実施例1】図3は接触燃焼式ガスセンサに用いるガス検知素子のガス検知性能を測定するための実験装置の構成を示す説明的断面図であり、図4乃至図6は本発明の実施例及び比較例のガス検知素子における一酸化炭素濃度と電気抵抗値の変化量との関係を示すグラフであり、図4は実施例1のガス検知素子の場合、図5は実施例2のガス検知素子の場合、図6は比較例のガス検知素子の場合をそれぞれ示す。また、図7乃至図10は所定の温度における各実施例及び比較例の接触燃焼式ガスセンサの一酸化炭素濃度と電気抵抗値の変化量との関係を示すグラフであり、図7は230℃の場合、図8は300℃の場合、図9は350℃の場合、図10は400℃の場合をそれぞれ示す。

【0023】本実施例では、直径0.1mm、長さ100mmのコイル状ニッケル線(純度99.7%)を用意し、その表面を白金黒で被覆した。

【0024】白金黒による被覆は、電気メッキ法により、次のようにして行った。まず、前記ニッケル線をアセトン中に浸漬して1分間超音波洗浄して脱脂したの

ち、常温の水に1分間浸漬して水洗した。次に、前記ニッケル線を常温のクロム混酸に1分間浸漬して酸洗したのち、常温の水に1分間浸漬して水洗した。

【0025】次に、電極を備えた電気メッキ槽にメッキ液として常温のヘキサクロロ白金酸水溶液を供給し、前記のようにして洗浄した前記ニッケル線を該メッキ液に浸漬して、該ニッケル線と前記電極との間に5Vの電圧を印加するとともに0.4～15.5mAの電流を3分間通電する操作を2回行うことにより、前記ニッケル線の表面を白金黒で被覆した。次に、前記白金黒で被覆されたニッケル線を、常温の水に1分間以上浸漬して水洗した。

【0026】次に、電極を備えた電解槽に電解液として1N硫酸を供給し、前記白金黒で被覆されたニッケル線を該電解液に浸漬して、該ニッケル線と前記電極との間に5Vの電圧を印加するとともに0.5～15mAの電流を1分間通電する操作を2回行うことにより、前記ニッケル線を電解洗浄した。

【0027】次に、前記白金黒で被覆されたニッケル線を、常温の水に1分間以上浸漬して水洗し、前記ニッケル線に付着している水をアセトンで置換したのち、温風乾燥した。前記電気メッキにより、前記ニッケル線の表面には、0.9～1.1mgの白金黒が付着している。

【0028】次に、前記白金黒で被覆されたニッケル線を 10^{-3} トールの減圧下で400℃に1時間保持する熱処理を施し、図1(b)示のガス検知素子2を製造した。

【0029】次に、前記ガス検知素子2のガス検知性能を図3示の装置を用いて評価した。図3示の装置は、ガス検知素子2を図1(a)及び図1(b)示の接触燃焼式ガスセンサ1に使用することを想定して、所定温度に保持されたガス検知素子2の一酸化炭素検知性能を測定するものであって、前記ガス検知素子2を保持する密閉されたムライト管11と、ムライト管11を収容する電気炉12とからなる。

【0030】ムライト管11は、一方の口11aに可燃性ガスとしての一酸化炭素導入手段13と空気導入手段14とを備え、他方の口11bに一酸化炭素分析器15が接続されている。また、一方の口11aには、ガス検知素子2の温度を測定する温度計16が接続されている。

【0031】電気炉12は、PID温度コントローラ17を備え、炉内の温度を調整できるようになっている。また、前記ガス検知素子2は、ムライト管11の口11a、11bを介して定電流源18に接続されており、ガス検知素子2と直列に電流計19、並列に電圧計20が接続されている。

【0032】前記ガス検知素子2のガス検知性能は、前記電気炉12によりガス検知素子2の温度を230℃、300℃、350℃、400℃の各温度に保持した状態で、まず、空気中でガス検知素子2に定電流源18から10mAの一定電流を流したときのガス検知素子2両端の電圧を電圧計20で測定することにより、前記各温度における電気抵抗体9の電気抵抗(R_1)を求めた。

【0033】次に、前記各温度において、一酸化炭素導入手段13及び空気導入手段14により、一酸化炭素がそれぞれ500ppm、1000ppm、1500ppm、2000ppm、2500ppm混入した空気をムライト管11内に導入し、ムライト管11内の雰囲気を各一酸化炭素濃度の空気ですばやく置換したのち、流入ガスを遮断し、前記と全く同じ方法で前記各一酸化炭素濃度に対応する電気抵抗体9の電気抵抗(R_2)を求めた。そして、前記各温度ごとに、一酸化炭素が混入した空気中での電気抵抗体9の電気抵抗(R_2)と、一酸化炭素を含まない空気中での電気抵抗(R_1)との差を求め、一酸化炭素濃度に対応する電気抵抗体9の電気抵抗変化量($\Delta R = R_2 - R_1$ 、単位: mΩ)を求めた。結果を下記表1及び図4に示す。

【0034】

【表1】

| | | 温度 (℃) | | | |
|---|------|--------|--------|-------|-------|
| | | 230 | 300 | 350 | 400 |
| C O 濃 度 (p p m) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 500 | - 0.15 | - 0.79 | 6.17 | 6.75 |
| | 1000 | 4.66 | 9.26 | 8.61 | 11.92 |
| | 1500 | 8.44 | 8.53 | 15.37 | 14.90 |
| | 2000 | 12.59 | 13.85 | 14.19 | 20.91 |
| | 2500 | 18.87 | 23.21 | 21.21 | 20.65 |

【0035】

【実施例2】本実施例では、直径0.1mm、長さ100mmのコイル状鉄線(純度99.7%)を用意し、その表面を、まずニッケルで被覆し、次いで該ニッケルの

被覆上にさらに白金黒の被覆を施した。

【0036】ニッケルによる被覆は、無電解メッキ法により、次のようにして行った。まず、前記鉄線をアセトン中に浸漬して1分間超音波洗浄して脱脂したのち、常

温の水に1分間浸漬して水洗した。次に、前記鉄線を常温の20%塩酸に1分間浸漬して酸洗したのち、常温の水に浸漬して1分間以内で水洗した。

【0037】次に、前記鉄線を80℃の無電解ニッケルメッキ液中に1時間浸漬して、無電解メッキすることにより、前記鉄線の表面をニッケルで被覆した。次に、前記ニッケルで被覆された鉄線を、常温の水に5分以上浸漬して水洗し、前記鉄線に付着している水をアセトンで置換する操作を2分間行ったのち温風乾燥し、ニッケルで被覆された鉄線を得た。前記無電解メッキにより、前記鉄線の表面には、0.4mgのニッケルが1.2μmの厚さで平滑に付着している。

【0038】次に、前記ニッケルで被覆された鉄線の表面を、実施例1のニッケル線と全く同一の電気メッキ法

により白金黒で被覆した。前記電気メッキにより、前記ニッケル被覆上には、0.9～1.1mgの白金黒が付着している。

【0039】次に、前記ニッケル被覆上にさらに白金黒の被覆が施された鉄線を10⁻³トールの減圧下で400℃に1時間保持する熱処理を施した後、400℃で焼き鈍しを行って、図1(a)示のガス検知素子2を製造した。

【0040】次に、前記ガス検知素子2のガス検知性能を、図3示の装置を用い、実施例1と全く同じ方法で評価した。結果を下記表2及び図5に示す。

【0041】

【表2】

| | | 温度 (℃) | | | |
|---------------|------|--------|-------|-------|-------|
| | | 230 | 300 | 350 | 400 |
| CO濃度 (ppm) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 500 | 6.14 | 1.46 | 9.86 | 10.59 |
| | 1000 | 4.08 | 4.66 | 9.32 | 15.45 |
| | 1500 | 11.11 | 11.21 | 12.01 | 18.34 |
| | 2000 | 12.10 | 14.47 | 17.79 | 22.55 |
| | 2500 | 20.81 | 17.66 | 29.75 | 34.95 |

【0042】

【比較例】本実施例では、直径0.1mm、長さ100mmのコイル状白金線を用意し、その表面を、実施例1のニッケル線と全く同一の電気メッキ法により白金黒で被覆した。前記電気メッキにより、前記白金線の表面には、0.9～1.1mgの白金黒が付着している。

【0043】次に、前記白金黒で被覆された白金線を1

10⁻³トールの減圧下で400℃に1時間保持する熱処理を施し、図1(a)示のガス検知素子2を製造した。

【0044】次に、前記ガス検知素子2のガス検知性能を、図3示の装置を用い、実施例1と全く同じ方法で評価した。結果を下記表3及び図6に示す。

【0045】

【表3】

| | | 温度 (℃) | | | |
|---------------|------|--------|------|-------|-------|
| | | 230 | 300 | 350 | 400 |
| CO濃度 (ppm) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 500 | 1.41 | 6.78 | -1.57 | 5.24 |
| | 1000 | 1.49 | 4.92 | 5.40 | 7.41 |
| | 1500 | 5.75 | 5.86 | 7.01 | 4.27 |
| | 2000 | 4.49 | 5.52 | 6.81 | 11.29 |
| | 2500 | 7.64 | 9.07 | 7.53 | 14.64 |

【0046】前記表1～3及び図4～6のデータから、前記各実施例及び比較例のガス検知素子2によれば、電気抵抗体9の電気抵抗変化量は一酸化炭素の濃度にほぼ対応して、一酸化炭素の濃度が低ければ電気抵抗変化量も小さく、一酸化炭素の濃度が高ければ電気抵抗変化量も大きくなっており、接触燃焼式ガスセンサに使用できることが明らかである。

【0047】前記表1～3及び図4～6のデータを前記各温度別にして、図7～10にまとめた。図7から、前記実施例1及び実施例2のガス検知素子2によれば、230℃という300℃未満の温度に維持されているときでも、2500ppm以下の一酸化炭素に対して、電気抵抗体9が白金からなるガス検知素子2(比較例)より大きな電気抵抗の変化量が得られることが明らかであ

る。従って、前記実施例1及び実施例2のガス検知素子2によれば、珪素樹脂の重合反応が進行しにくい温度範囲で、一酸化炭素等の可燃性気体を検知することができる。

【0048】また、図8乃至図10から、前記実施例1及び実施例2のガス検知素子2によれば、300℃に維持されているときの1000ppm以下の一酸化炭素に対する場合を除いて、前記比較例のガス検知素子2より大きな電気抵抗の変化量が得られることが明らかである。

【0049】尚、前記各実施例では、電気抵抗体9を白金（白金黒）で被覆しているが、パラジウムで被覆するようにしてもよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1(a)は本発明の接触燃焼式ガスセンサの回路構成を示す回路図、図1(b)は図1(a)示のガス検知素子2の一部断面を示す斜視図。

【図2】電気抵抗体となる金属の電気抵抗率と温度との関係を示すグラフ。

【図3】ガス検知素子のガス検知性能を測定する装置の構成を示す説明的断面図。

【図4】本発明の実施例1のガス検知素子における一酸

化炭素濃度と電気抵抗値の変化量との関係を示すグラフ。

【図5】本発明の実施例2のガス検知素子における一酸化炭素濃度と電気抵抗値の変化量との関係を示すグラフ。

【図6】従来のガス検知素子2における一酸化炭素濃度と電気抵抗値の変化量との関係を示すグラフ。

【図7】ガス検知素子を230℃に維持したときの一酸化炭素濃度と電気抵抗値の変化量との関係を示すグラフ。

【図8】ガス検知素子を300℃に維持したときの一酸化炭素濃度と電気抵抗値の変化量との関係を示すグラフ。

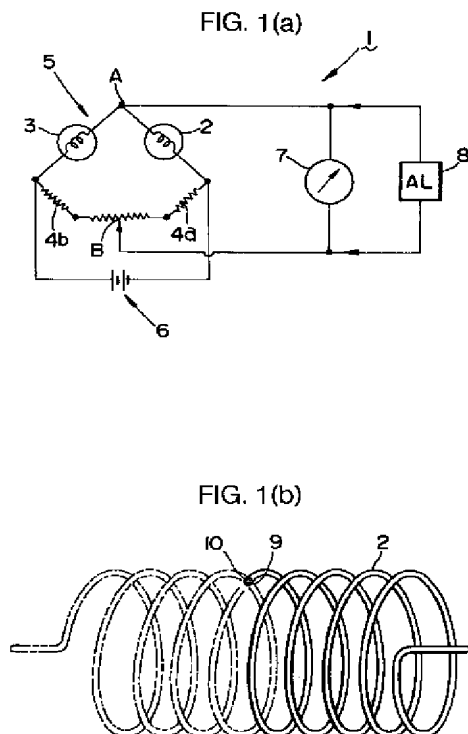
【図9】ガス検知素子を350℃に維持したときの一酸化炭素濃度と電気抵抗値の変化量との関係を示すグラフ。

【図10】ガス検知素子を400℃に維持したときの一酸化炭素濃度と電気抵抗値の変化量との関係を示すグラフ。

【符号の説明】

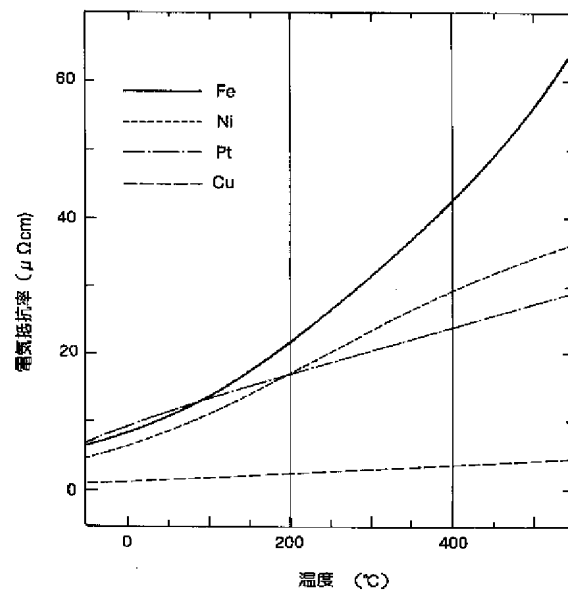
1…接触燃焼式ガスセンサ、 2…ガス検知素子、 9…電気抵抗体、 10…白金またはパラジウム。

【図1】



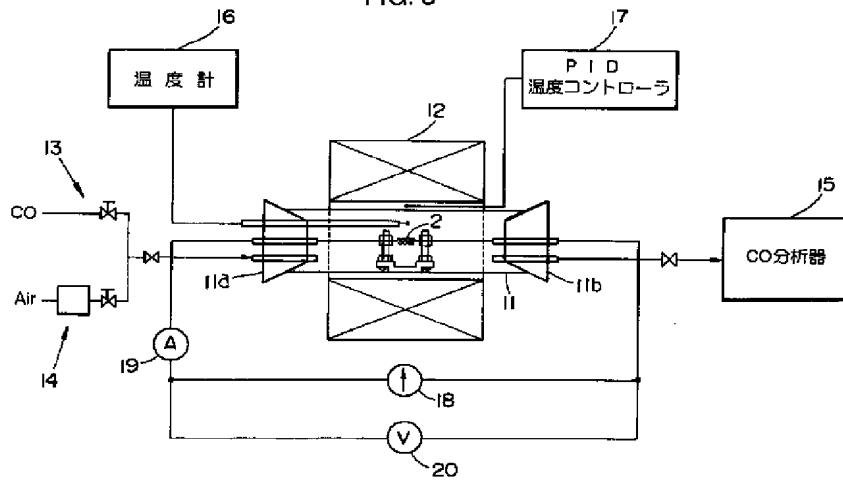
【図2】

FIG. 2



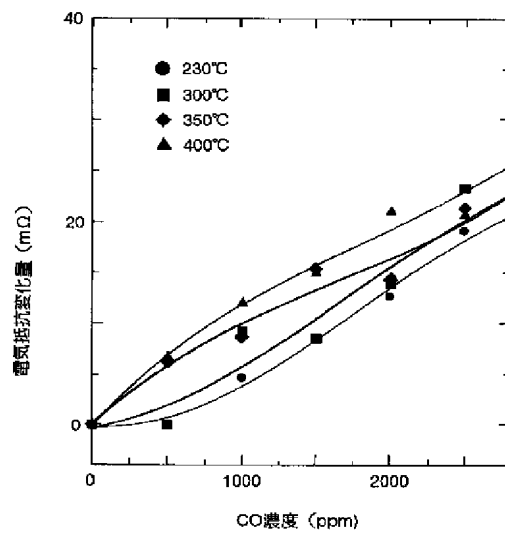
【図3】

FIG. 3



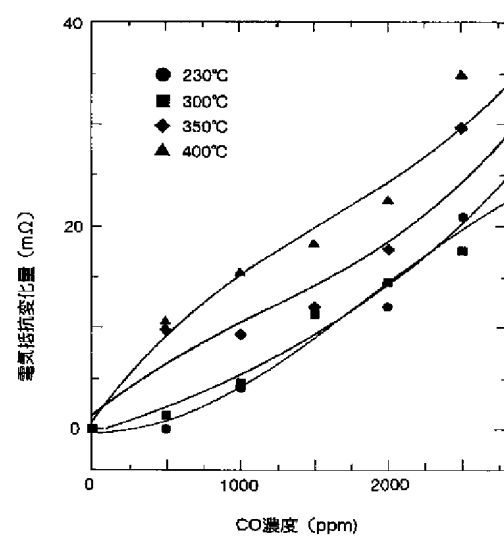
【図4】

FIG. 4



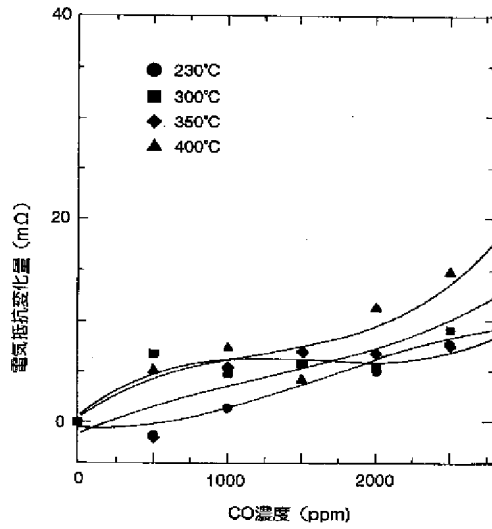
【図5】

FIG. 5



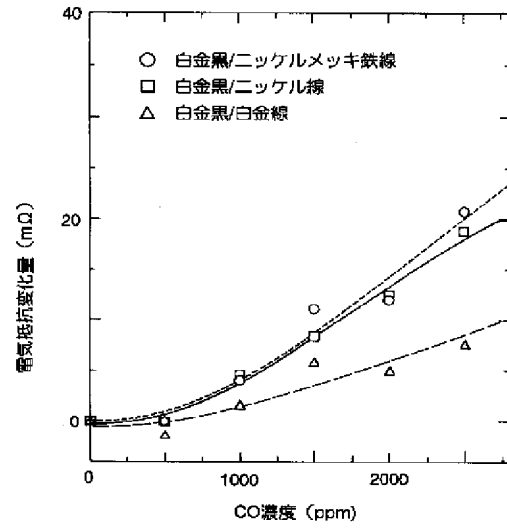
【図6】

FIG. 6



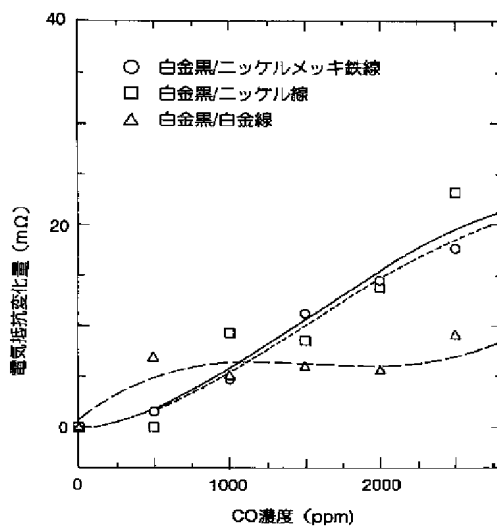
【図7】

FIG. 7



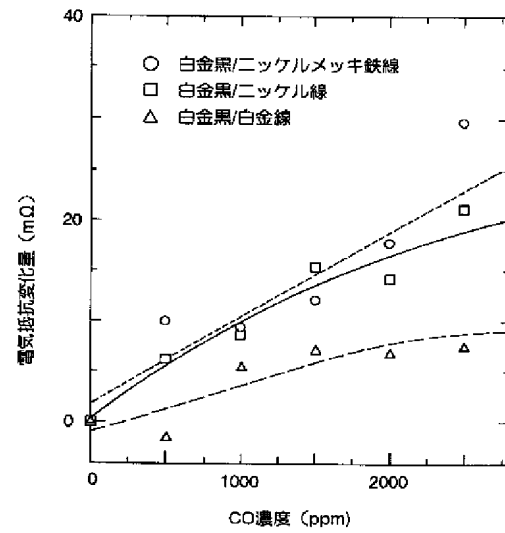
【図8】

FIG. 8



【図9】

FIG. 9



【図10】

FIG. 10

